(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro





(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 7. Juni 2001 (07.06.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 01/41238 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: 4/50, 4/52

H01M 4/48.

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/CH00/00641

(22) Internationales Anmeldedatum:

1. Dezember 2000 (01.12.2000)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 2215/99 3. Dezember 1999 (03.12.1999) CH

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): PAUL SCHERRER INSTITUT [CH/CH]; CH-5232 Villigen PSI (CH). EIDGENÖSSISCHE TECHNISCHE HOCHSCHULE ZÜRICH [CH/CH]; Rämistrasse 101, CH-8092 Zürich (CH).

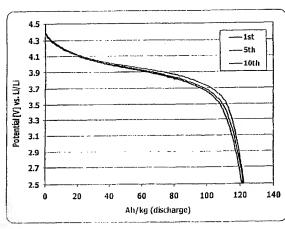
(72) Erfinder; und

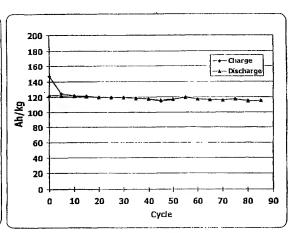
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): COLUCCIA, Marcello [CH/CH]; Badenerstrasse 255, CH-8003 Zürich (CH). NESPER, Reinhard [DE/CH]; Alte Landstrasse 217, CH-8802 Kilchberg (CH). NOVÂK, Petr [CZ/CH]; Sommerhaldenstrasse 1a, CH-5200 Brugg (CH).
- (74) Anwalt: GRONER, Manfred; Isler & Pedrazzini AG, Postfach 6940, CH-8023 Zürich (CH).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AT (Gebrauchsmuster), AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, CZ (Gebrauchsmuster), DE, DE (Gebrauchsmuster), DK, DK (Gebrauchsmuster), DM, DZ, EE, EE (Gebrauchsmuster), ES, FI, FI (Gebrauchsmuster), GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KR (Gebrauchsmuster), KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SK (Gebrauchsmuster), SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: ELECTRODE MATERIAL FOR POSITIVE ELECTRODES OF RECHARGEABLE LITHIUM BATTERIES

(54) Bezeichnung: ELEKTRODENMATERIAL FÜR POSITIVE ELEKTRODEN WIEDERAUFLADBARER LITHIUM-BATTERIEN





(57) Abstract: The electrode material for positive electrodes of rechargeable lithium batteries is based on a lithium transition metal oxide. Said lithium transition metal oxide is a lithium transmission metal mixed oxide with at least two transition metals (for example nickel and/or manganese), has a layer structure and is doped (for example, with aluminium and/or boron). This inventive electrode material is characterized by a high cycle stability, yet is still economical to produce.

(57) Zusammenfassung: Das Elektrodenmaterial für positive Elektroden wiederaufladbarer Lithium-Batterien basiert auf einem Lithium-Übergangsmetalloxid. Das Lithium-Übergangsmetalloxid ist ein Lithium-Übergangsmetallmischoxid mit wenigstens zwei Übergangsmetallen (zum Beispiel Nickel und/oder Mangan) und weist eine Schichtstruktur auf und ist dotiert (zum Beispiel, mit Aluminium und/oder Bor). Das Elektrodenmaterial zeichnet sich durch eine hohe Zyklusstabilität aus und ist trotzdem kostengünstig herstellbar.







(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

Mit internationalem Recherchenbericht.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Elektrodenmaterial für positive Elektroden wiederaufladbarer Lithium-Batterien

Die Erfindung betrifft ein Elektrodenmaterial für positive Elektroden wiederaufladbarer Lithium-Batterien, basierend auf einem Lithium-Übergangsmetalloxid. Die Erfindung betrifft zudem ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Elektrodenmateriales.

Wiederaufladbare Lithium-Batterien werden vor allem in tragbaren elektronischen Geräten wie beispielsweise Telefonapparaten, Computern und Filmapparaten verwendet. Diese Anwendungen stellen hohe Anforderungen an diese Batterien. Insbesondere sollen sie pro Volumen und oder Gewicht möglichst viel Energie speichern. Zudem sollen sie sicher und umweltverträglich sein. Eine hohe Energiedichte und eine hohe spezifische Energie sind somit zwei grundlegende Anforderungen, die insbesondere an das Elektrodenmaterial solcher Batterien gestellt werden.

Eine weitere wesentliche Anforderung an ein solches Elektrodenmaterial ist die Zyklenstabilität, wobei ein Zyklus jeweils ein
Lade- und ein Entladevorgang umfasst. Die Zyklenstabilität bestimmt im wesentlichen die nach mehreren Zyklen verfügbare spezifische Ladung. Selbst bei einer angenommenen Zyklenstabilität
von 99% bei jedem Zyklus wäre die verfügbare spezifische Ladung
nach 100 Zyklen lediglich 37% des anfänglichen Wertes. Selbst

ein solcher vergleichsweise hoher Wert von 99% ist deshalb weitgehend ungenügend. Eine wiederaufladbare geeignete Hochleistungsbatterie der genannten Art sollte somit nicht nur eine bestimmte Energiemenge bei möglichst geringem Gewicht und Volumen
speichern können, sondern es soll auch möglich sein, diese mehrere hundert Mal entladen und wieder aufladen zu können. Massgebend hierzu ist weitgehend das Elektrodenmaterial.

Aufgrund der grossen wirtschaftlichen Bedeutung solcher Batterien wurden grosse Anstrengungen unternommen, Materialien für die Elektroden zu finden, welche die obengenannten Anforderungen im möglichst hohem Mass gewährleisten.

Bisher wurden als Materialien für die positive Elektrode wiederaufladbarer Lithium-Batterien insbesondere Übergangsmetalloxide
oder -sulfide, organische Moleküle und Polymere verwendet. In
der Praxis haben sich insbesondere die Übergangsmetalloxide und
Sulfide bewährt. Solche Materialien werden Einlagerungs- bzw.
Insertionselektrodenmaterialien genannt und sind in vielen bei
Raumtemperatur wieder- aufladbaren Batterien vorhanden. Der
Grund für die weitere Verbreitung solcher Materialien kann darin
gesehen werden, dass die elektrochemischen Einlagerungsreaktionen einfach und reversible sind.

Die Idee einer wiederaufladbaren Batterie aufgrund von Lithium-Einlagerungsreaktionen ist bereits in den 1970-Jahren entstanden und in der Zwischenzeit sind zahlreiche auf diesem Prinzip beruhende Elektroden vorgeschlagen und realisiert worden. Die Wiederaufladbarkeit von Lithium-Zellen beruht hauptsächlich auf der Dimensionsstabilität des Gastmaterials während dem Ein- und Auslagern von Li⁺.

Als gut reversibles Material für positive Elektroden sind wie erwähnt Übergangsmetalloxide bekannt. Insbeschdere sind dies Lithiumcobaltoxide, Lithiumnickeloxide, Lithiummanganoxide und

Lithiumvanadiumoxide. Diese Materialien sind aber teilweise ungeeignet. So sind die Lithiumcobaltoxide vergleichsweise teuer und nicht besonders umweltverträglich. Die Lithiummanganoxide wären aus Gründen der Umweltverträglichkeit besonders geeignet. Es hat sich jedoch gezeigt, dass diese Oxide in der Regel eine Spinellstruktur aufweisen und dadurch eine niedrigere spezifische Ladung haben oder nach dem Entfernen von Lithium unstabil sind. Versuche haben auch gezeigt, dass orthorhombisches Lithiummanganoxid beim Auslagern von Lithium in eine Spinellstruktur übergeht. Zum Stand der Technik wird hierbei auf die Publikation "Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries" von Martin Winter, Jürgen O. Besenhard, Michael E. Spahr und Petr Novak in ADVANCED MATERIALS 1998, 10. November Nr. 10 Seiten 725 bis 763 sowie auf die Dissertation ETH Nr. 12281 von M.E. Spahr, "Synthese und Charakterisierung neuartiger Oxide, Kohlenstoffverbindungen, Silicide sowie nanostrukturierter Materialien und deren elektro- und magnetochemische Untersuchung" verwiesen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Elektrodenmaterial der genannten Art zur Verfügung zu stellen, das sich durch eine höhere Zyklenstabilität auszeichnet und das trotzdem kostengünstig herstellbar ist und sich auch sonst zur Herstellung von wiederaufladbaren Hochleistungsbatterien eignet. Das Elektrodenmaterial soll zudem vergleichsweise umweltverträglich sein.

Die Aufgabe ist bei einem Elektrodenmaterial gemäss Anspruch 1 gelöst. Versuche haben gezeigt, dass mit dem erfindungsgemässen Elektrodenmaterial positive Elektroden herstellbar sind, die über hunderte von Zyklen stabil sind oder sich sogar bezüglich der spezifischen Ladung verbessern. Diese hohe Zyklusstabilität ist überraschend und bildet einen Durchbruch in den seit vielen Jahren dauernden Bemühungen um die Verbesserung von Materialien für Lithium-Batterien. Die höhere Zyklusstabilität ermöglicht eine Verlängerung der Lebensdauer der Batterien.

Nach einer Weiterbildung der Erfindung weist das Lithium-Übergangsmetallmischoxid als Übergangsmetalle Nickel- und oder Mangan auf. Bezüglich der Umweltverträglichkeit hat sich insbesondere die Verwendung von Mangan als vorteilhaft erwiesen. Mangan ist wesentlich umweltverträglicher als Cobalt und zudem auch kostengünstiger. Das Elektrodenmaterial ist auch bei vergleichsweise hohem Anteil von Mangan stabil.

Nach einer Weiterbildung der Erfindung weist das Lithium-Übergangsmetallmischoxid dotiertes Aluminium und/oder Bor auf. Mit Aluminium und/oder Bor dotiertes Übergangsmetallmischoxid hat sich als besonders zyklusstabil herausgestellt. Das Dotieren kann in an sich bekannter Weise durch Fällen mit einem Salz erfolgen. Als besonders vorteilhaft hat sich ein Dotieren mit Boroxid, Borsäure oder Lithiumborhydrid erwiesen. Lithiumborhydrid wird trocken zugegeben und vermutlich werden beim Dotieren mit Bor eingebaute Protonen entfernt. Geeignet ist auch ein gemischtes Dotieren mit Aluminium und Bor.

Dotiert wird vorzugsweise so, dass das Lithium-Übergangsmetallmischoxid mit 5-15 Mol% dotiert ist.

Weitere vorteilhafte Merkmale ergeben sich aus den abhängigen Patentansprüchen sowie der nachfolgenden Beschreibung.

Das geeignete Elektrodenmaterial weist eine zweidimensionale Schichtstruktur ähnlich derjenigen von LiNiO $_2$ auf und besitzt die allgemeine Formel Li(MI)(MII)O $_2$, wobei M ein Übergangsmetall ist. Vorzugsweise ist das eine Metall Mangan und das andere Metall Nickel. In der Formel Li(Mn $_x$ Ni $_1$ - $_x$)O $_2$ liegt x im Bereich von 0,05 bis 0,5. Das erfindungsgemässe Elektrodenmaterial weist somit eine Schichtstruktur auf. Spinellstrukturen sind ausgeschlossen. Geringe Mengen (<0.05) anderer Übergangsmetalle können sich günstig auswirken.

Das Dotieren erfolgt in an sich bekannter Weise durch Ausfällen. Besonders geeignet sind Boroxide, Borsäure oder Lithiumborhydrid. Ebenfalls hat sich ein Dotieren mit Aluminium als vorteilhaft erwiesen. Aluminium und Bor können einzel oder in unterschiedlichen Anteilen dotiert werden.

Hergestellt und untersucht wurde ein Elektrodenmaterial mit der Zusammensetzung Li $Mn_0, 5Ni_0, 4Al_0, 1O_2$. Dieses Elektrodenmaterial war als positive Elektrode bezüglich der spezifischen Ladung (Ah/kg) über 200 Zyklen stabil. Die spezifische Ladung betrug konstant etwa 140 Ah/kg.

Das elektrochemische Zyklenverhalten eines typischen aluminium-dotierten Präparates ist in Figur 2 gezeigt. Der Einlagerungsbereich liegt im Mittel zwischen 3.9 und 4V. Die Figur 1 zeigt dazu die galvanostatische Entladungskurve.

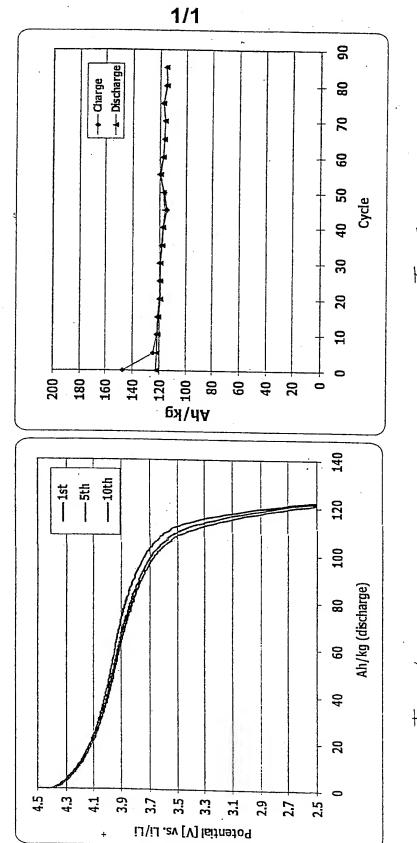
Erfindungsgemäss wird somit ein Elektrodenmaterial vorgeschlagen, das nicht nur stabil ist, sondern auch kostengünstig hergestellt werden kann und zudem weitgehend umweltfreundlich ist.

In einer typischen Synthese werden molare Mengen der wasserlöslichen Metallsalze (z.B. Nitrate, Acetate oder Hydroxide) in Lösung mit stöchiometrischen Mengen LiOBr umgesetzt. Die entstehende Fällung wird mehrfach gewaschen, getrocknet und mit Lithiumhydroxid versetzt. Günstig ist ein geringer Überschuss, z.B.
die 1,2-fache Menge Lithium bezogen auf den Gehalt an Metall.
Das feste Präparat wird zwischen vier Stunden und zwei Tagen in
einer oxidativen Atmosphäre vorzugsweise in Sauerstoff erhitzt.
Vorzugsweise beträgt die Temperatur, bei welcher das feste Präparat erhitzt wird, weniger als 900°C vorzugsweise etwa 800°C. Es
hat sich gezeigt, dass bei wesentlich höheren Temparaturen als
900°C sich die Nutzeigenschaften verschlechtern.

Patentansprüche

- 1. Elektrodenmaterial für positive Elektroden wiederaufladbarer Lithium-Batterien, basierend auf einem Lithium-Übergangsmetalloxid, dadurch gekennzeichnet, dass das Lithium-Übergangsmetalloxid ein Lithium-Übergangsmetallmischoxid mit wenigstens zwei Übergangsmetallen ist und eine Schichtstruktur aufweist und dass es dotiert ist.
- 2. Elektrodenmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Lithium-Übergangsmetallmischoxid als Übergangsmetalle Nickel und/oder Mangan aufweist.
- 3. Elektrodenmaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Lithium-Übergangsmetallmischoxid die Formel Li $(Mn_xNi_1-x)O_2$ aufweist.
- 4. Elektrodenmaterial nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass x im Bereich von 0,05-0,5 liegt.
- 5. Elektrodenmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass geringe Mengen anderer Übergangsmetalle, vorzugsweise weniger als 5% inkorporiert sind.
- 6. Elektrodenmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Lithium-Übergangsmetallmischoxid dotiertes Aluminium und/oder Bor aufweist, wobei der Anteil des dotierten Aluminiums vorzugsweise etwa 10% und der Anteil des Bors zwischen 0 und 5% beträgt.
- 7. Elektrodenmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Lithium-Übergangsmetallmischexid mit 5-25 Mol% vorzugsweise 5 15 Mol% dotiert ist.:

- 8. Verfahren zur Herstellung von Elektrodenmaterial gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Lithium-Übergangsmetallmischoxid mit wenigstens zwei Übergangsmetallen durch Dotierung stabilisiert wird.
- 9. Verfahren zur Herstellung von Elektrodenmaterial nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Lithium Übergangsmetallmischoxid mittels Alkalimetallborhydrid, Borsäure und/cder Boroxid dotiert wird.
- 10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Lithium-Übergangsmetallmischoxid wenigstens anteilsweise mit Aluminium, vorzugsweise mit 10 bis etwa 20% Aluminium, vorzugsweise etwa 10% dotiert wird.
- 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das feste Präparat in einer oxidativen Atmosphäre erhitzt wird.
- 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das feste Präparat auf weniger als 900° C, vorzugsweise weniger als 850° C erhitzt wird.



tig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

nal Application No PCT/CH 00/00641

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 H01M4/48 H01M H01M4/52 H01M4/50 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC **B. FIELDS SEARCHED** Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 H01M Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Relevant to claim No. Category ° Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages WO 00 23380 A (PACIFIC LITHIUM LIMITED 1,2,5-12P,X ;GAO WEI (NZ); LIU ZHEN YU (NZ); STEINER R) 27 April 2000 (2000-04-27) page 10, line 23 - line 28 3,4 Α examples 5,8,11,12 page 30, line 9 - line 17 claims 1,4-7,11-13,18-20,24,26,39,46,52 1,2,5-12EP 0 918 041 A (FUJI CHEM IND CO LTD) X 26 May 1999 (1999-05-26) paragraphs '0028!, '0031!, '0076! 3,4 Α examples 1-6.8-12claims 1-3.5-/--Patent family members are listed in annex. χ Further documents are listed in the continuation of box C. X Special categories of cited documents: "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance invention "E" earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docu-"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or ments, such combination being obvious to a person skilled other means in the art. *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report 16/02/2001 12 February 2001 Name and mailing address of the ISA Authorized officer European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016

3

Métais, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter nal Application No PCT/CH 00/00641

Category °	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
, alogoly	oration of according with indication, where appropriate, of the relevant passages	Heievalle to Claim NO.
Ą	EP 0 696 075 A (SEIKO INSTR INC) 7 February 1996 (1996-02-07) page 3, line 5 - line 41 examples 1,4,5,10 claims 1-6	1-12
A	EP 0 556 555 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 25 August 1993 (1993-08-25) examples 1,4 claims 1,2,6-8	1-4
A	EP 0 849 817 A (JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD) 24 June 1998 (1998-06-24) example 3 claims 1,6,7,11	1,2,6,8,9,11

3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Inter nal Application No PCT/CH 00/00641

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0023380	Α	27-04-2000	AU 1084300 A	08-05-2000
EP 0918041	Α	26-05-1999	CN 1232438 A WO 9806670 A	20-10-1999 19-02-1998
EP 0696075	A	07-02-1996	JP 8213052 A DE 69514437 D DE 69514437 T JP 2000294244 A JP 2000294245 A JP 2000306583 A US 5620812 A	20-08-1996 17-02-2000 24-08-2000 20-10-2000 20-10-2000 02-11-2000 15-04-1997
EP 0556555	Α	25-08-1993	DE 69309332 D DE 69309332 T JP 5299092 A US 5370948 A	07-05-1997 10-07-1997 12-11-1993 06-12-1994
EP 0849817	Α	24-06-1998	CN 1186351 A JP 11213999 A US 5993998 A	01-07-1998 06-08-1999 30-11-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intel Inales Aktenzeichen
PCT/CH 00/00641

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 H01M4/48 H01M4/50 H01M4/52

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 - H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX

C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO OO 23380 A (PACIFIC LITHIUM LIMITED; GAO WEI (NZ); LIU ZHEN YU (NZ); STEINER R) 27. April 2000 (2000-04-27)	1,2,5-12
A	Seite 10, Zeile 23 - Zeile 28 Beispiele 5,8,11,12 Seite 30, Zeile 9 - Zeile 17 Ansprüche 1,4-7,11-13,18-20,24,26,39,46,52	3,4
х	EP 0 918 041 A (FUJI CHEM IND CO LTD) 26. Mai 1999 (1999-05-26)	1,2,5-12
A	Absätze '0028!,'0031!,'0076! Beispiele 1-6,8-12 Ansprüche 1-3,5	3,4
	-/	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie		
 Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen: 'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist 'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist 'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) 'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht 'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist 	erfinderischer Tätigkeit heruhend hetrachtet werden		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 12. Februar 2001	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 16/02/2001		
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Métais, S		

3

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter nales Aktenzeichen
PCT/CH 00/00641

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
varegone*	Dezeronnung der Veroniennischung, sowen enbruernon unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Dett. Alispideli Ni.
A	EP 0 696 075 A (SEIKO INSTR INC) 7. Februar 1996 (1996-02-07) Seite 3, Zeile 5 - Zeile 41 Beispiele 1,4,5,10 Ansprüche 1-6	1-12
A	EP 0 556 555 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 25. August 1993 (1993-08-25) Beispiele 1,4 Ansprüche 1,2,6-8	1-4
A	EP 0 849 817 A (JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD) 24. Juni 1998 (1998-06-24) Beispiel 3 Ansprüche 1,6,7,11	1,2,6,8,9,11

3

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inter nales Aktenzeichen
PCT/CH 00/00641

im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
WO	0023380	Α	27-04-2000	AU 1084300 A	08-05-2000
EP	0918041	Α	26-05-1999	CN 1232438 A WO 9806670 A	20-10-1999 19-02-1998
EP	 0696075	A	07-02-1996	JP 8213052 A DE 69514437 D DE 69514437 T JP 2000294244 A JP 2000294245 A JP 2000306583 A US 5620812 A	20-08-1996 17-02-2000 24-08-2000 20-10-2000 20-10-2000 02-11-2000 15-04-1997
EP	 0556555	Α	25-08-1993	DE 69309332 D DE 69309332 T JP 5299092 A US 5370948 A	07-05-1997 10-07-1997 12-11-1993 06-12-1994
EP	0849817	A	24-06-1998	CN 1186351 A JP 11213999 A US 5993998 A	01-07-1998 06-08-1999 30-11-1999